

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 940752 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **940752**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 23/02
C08J 5/18
B32B 27/32**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.02.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.02.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.08.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.02.1993 US 018634

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, Wilmington, DE 19808, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Giacobbe, James, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Olefiinipolymeerikalvot

Olefinpolymerfilmer

Olefiinipolymeerikalvot

Tämä keksintö koskee lämpömuovautuva kalvoja, arkkeja ja laminaatteja ja näistä muodostettuja yhdessä suulakepuristettuja materiaaleja, ja kalvoja ja arkkeja, jotka on muodostettu olefiinipolymeerikoostumuksen seoksista, joita on lisätty peruskalvolle tai metallisesta alustasta tai erilaisista olefiinipolymeerimateriaaleista koostuvalle arkille.

Useissa kalvosovellutuksissa kuten elintarvikkeiden, kemikaalien ja vaarallisten materiaalien pakkauksessa ja lääketieteellisissä sovellutuksissa teollisuus vaatii määrätyt ominaisuudet omaavia kalvoja. Esimerkiksi elintarvikkeiden pakkauksessa kalvoilla on oltava hyvä pistonkestävyys, hyvä läpikuultavuus ja kiilto, ja alentunut kaasujen ja/tai höyryjen läpäisevyys. Kemikaaleja ja vaarallisia jätemateriaaleja varten tarkoitettujen astioiden valmistukseen käytetyillä kalvoilla on oltava hyvä pistonkestävyys, suuri venytyslujuus, suuri repäisylujuus ja kemiallinen kestävyys. Lääketieteellisissä sovellutuksissa kuten veripussessa käytetyillä kalvoilla on oltava hyvä pistonkestävyys, alhainen moduuli, suuri repäisylujuus ja autoklavoitavuus.

Siten on tarvetta polymeerimateriaalille, jolla on alhaisempi taivutusmoduuli, hyvä repäisylujuus, parempi kimmoinen palautuminen, alentunut vetoresonanssi, samoin kuin kaikki muut toivottavat ominaisuudet.

Kalvot, jotka on valmistettu etyleenipolymeereistä, homopolymeereistä, esimerkiksi HDPE:stä ja LLDPE:stä, ja kopolymeereistä, esimerkiksi LLDPE:stä, ja propyleenipolymeereistä, kuten kiteisistä propyleenin homopolymeereistä ja propyleenin ja etyleenin satunnaiskopolymeereistä, eivät aikaansaa tällaista toivottavien ominaisuuksien yhdistelmää.

On tehty yrityksiä näiden polymeerien puutteiden voittamiseksi valmistamalla heterofaasiseoksia kiteisistä propyleenipolymeereistä ja 8 - 25 %:sta elastomeeristä propyleeni-etyleenikopolymeeriä polymeroimalla peräkkäin stereospesifisen Ziegler-Natta-tyyppisen katalysaattorin läsnä ollessa. Tällaisista heterofaasikoostumuksista olevat kalvot ovat kuitenkin alttiita kalansilmien muodostumiselle, riittämättömälle repäisylujuudelle tai rosoisten pintojen muodostumiselle.

Nyt on keksitty, että koostumuksia, joilla on alhainen moduuli, hyvä repäisylujuus, parempi kimmoinen palautuminen, vähentynyt vetoresonanssi, ja kaikkien muiden toivottavien ominaisuuksien säilyminen, voidaan saada sekoittamalla etyleenikopolymeerejä heterofaasisen olefiinipolymeerikoostumuksen kanssa.

Niinpä tämä keksintö antaa lämpömuovautuvan kalvon, jolla on halutut ominaisuudet. Täten keksinnön kohteena on kalvo- tai arkkimateriaali, jolle on tunnusomaista, että se käsittää seosta, jossa on

1) 95 - 60 paino-% heterofaasista olefiinipolymeerikoostumusta, joka on valmistettu polymeroimalla ainakin kahdessa vaiheessa ja joka koostuu

(a) noin 10 - 50 osasta propyleenihomopolymeeriä, jonka isotaktinen indeksi on yli 80, tai kopolymeeriä, joka on (i) propyleenistä ja etyleenistä, (ii) propyleenistä, etyleenistä ja $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinista, jossa R on suoraketjuista tai haaroittunutta C_{2-8} -alkyyliä, tai (iii) propyleenistä ja kohdassa (a) (ii) määritellystä α -olefiinista, jolloin mainittu kopolymeeri sisältää yli 80 % propyleeniä ja sen isotaktinen indeksi on yli 80;

(b) noin 5 - 20 osasta puolikiteistä, oleellisen lineaarista kopolymeerifraktiota, jonka kiteisyys on noin 20 - 60 %, jolloin kopolymeeri on (i) etyleeniä ja propyleeniä sisältäen yli 55 % etyleeniä, (ii) etyleeniä, propyleeniä ja kohdassa (a) (ii) määritellyä α -olefiinia sisältäen 1 - 10 % α -olefiinia ja yhteensä yli 55 % ety-

leeniiä ja α -olefiinia, tai (iii) etyleeniä ja kohdassa (a) (ii) määriteltä α -olefiinia sisältäen yli 55 % mainittua α -olefiinia, joka kopolymeeri on huoneen- tai ympäristön lämpötilassa ksyleeniin liukenematonta; ja

5 (c) noin 40 - 80 osasta kopolymeerifraktiota, joka on kopolymeeriä (i) etyleenistä ja propyleenistä, jolloin kopolymeeri sisältää 20 - alle 40 % etyleeniä, (ii) etyleenistä, propyleenistä ja kohdassa (a) (ii) määritellystä α -olefiinista, jolloin α -olefiinia on läsnä määrä 1 - 10 %
10 ja läsnä oleva etyleenin ja α -olefiinin määrä on 20 - alle 40 %, tai (iii) etyleenistä ja kohdassa (a) (ii) määritellystä α -olefiinista sisältäen 20 - alle 40 % α -olefiinia, ja mahdollisesti 0,5 - 10 %:n kanssa dieeniä, mainitun kopolymeerifraktion ollessa ksyleeniin liukoista ympäristön lämpötilassa, ja omatessa rajaviskositeetin 1,5 -
15 4,0 dl/g;

jolloin (b)- ja (c)-fraktioiden kokonaismäärä, koko olefiinipolymeerikoostumuksen perusteella, on noin 50 - 90 %, ja painosuhteen (b)/(c) ollessa alle 0,4; ja

20 2) 5 - 40 paino-%:sta kopolymeeriä etyleenistä $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinin kanssa, jossa R on suoraketjuista tai haaroittunutta C_{1-8} -alkyyliä, jonka tiheys on 0,890 - 0,940 g/cm³.

Muissa suoritusmuodoissa tämä keksintö antaa kalvoja tai arkkeja tai huoviketuotteita, jotka käsittävät kerroksen keksinnön mukaista seosta, joka kerros on lisätty lämpömuovautuvan kalvon tai huovikemateriaalin tai metallialustan ainakin yhdelle pinnalle.

Keksinnön mukaisista seoksista valmistettuja kalvoja voidaan käyttää vaipoissa, erityisesti vaipanpääällyysraaka-aineissa, erityisesti sidottuna harsokankaaseen. Yleensä keksinnön mukaisesta seoksesta valmistettuja kalvoja voidaan käyttää henkilökohtaisissa hoitotuotteissa, esimerkiksi vaipoissa ja vaippahousuissa; aikuisten pidätyskyvyttömyyssuojissa; kertakäyttöisissä lääketieteelli-

sissä vaatteissa, kuten viitat; kengänsuojissa ja naisten hygieniatuotteissa.

Kaikki tässä patenttijulkaisussa käytetyt osat ja prosenttiosuudet ovat painon mukaan ellei muuta määrätellä. Ympäristön- tai huoneenlämpötila on noin 25 °C.

Komponenttia 1) (a) on edullisesti läsnä määrä 10 - 40 osaa, edullisimmin 20 - 35 osaa. Kun (a) on propyleeni-homopolymeeriä, isotaktinen indeksi on edullisesti noin 85 - 98. Kun (a) on kopolymeeri, propyleenin määrä kopolymeerissä on edullisesti noin 90 - 99 %.

Komponenttia 1) (b) on edullisesti läsnä määrä 7 - 15 osaa. Kiteisyys on tyypillisesti noin 20 - 60 % differentiaalipyyhkäisykalorimetrialla (DSC). Yleensä etyleenin tai mainitun α -olefiinin sisältö tai etyleenin ja mainitun α -olefiinin yhdistelmä, kun molempia käytetään, on yli 55 - jopa 98 %, edullisesti 80 - 95 %.

Komponenttia 1) (c) on edullisesti läsnä määrä 50 - 70 osaa. Komponentin (c) etyleenin tai mainitun α -olefiinin sisältö tai etyleenin ja mainitun α -olefiinin sisältö on edullisesti 20 - 38 %, edullisimmin 25 - 38 %. Kun komponentti (c) on terpolymeeriä, mainittua α -olefiinia on tyypillisesti läsnä määrä 1 - 10 %, edullisesti 1 - 5 %. Edullinen rajaviskositeetti on 1,7 - 3 dl/g.

Komponenttien 1) (b) ja 1) (c) kokonaismäärä koko olefiinipolymeerikoostumuksen perusteella on edullisesti 65 - 80 %, ja painosuhte (b)/(c) on edullisesti 0,1 - noin 0,3.

Etyleeniyksiköiden tai mainittujen α -olefiiniyksiköiden, tai etyleeni- ja mainittujen α -olefiiniyksiköiden kokonaismäärä, kun molempia on läsnä keksinnön mukaisen seoksen komponentissa 1), on noin 15 - 35 %.

Lisäksi komponentin 1) koostumuksilla on taivutusmoduuli alle 150 MPa, yleensä 20 - 100 MPa; vetolujuus myötörajalla 10 - 20 MPa, murtovenymä yli 400 %; jännitys-deformaatio (tension set), 75 %:n venymällä, 20 - 50 %;

Shore D-kovuus 20 ja 35; ja eikä murru (ei hauraismurtumaa iskukokeessa) kun IZOD-iskukoe suoritetaan -50 °C:ssa.

Komponentti 2) on kopolymeeriä etyleenistä $\text{CH}_2=\text{CHR}$ - α -olefiinin kanssa, jossa R on suoraketjuista tai haaroit-
 5 tunutta C_{1-8} -, edullisesti C_{2-6} -, ja edullisimmin C_{4-6} -alkyy-
 liä. α -olefiinia on läsnä määrä noin 1 - 10 %, ja edulli-
 sesti 6 - 10 %. Sopivia etyleenikopolymeerejä, jotka ovat
 käyttökelpoisia komponenttina 2), ovat mm. etyleeni/butee-
 ni-1, etyleeni/4-metyyli-1-penteeni, etyleeni/hekseeni-1
 10 ja etyleeni/okteeni-1. Kopolymeeri voi olla LLDPE:tä tai
 VLDPE:tä, edullisesti LLDPE:tä, jossa komonomeeri on 1-
 okteenia. Etyleenikopolymeerin tiheys on edullisesti
 0,890 - 0,940 g/cm³ ja edullisimmin 0,890 - 0,927 g/cm³.

Keksinnön mukaiset seokset sisältävät 60 - 95 pai-
 15 no-% komponenttia 1) ja 5 - 40 paino-% komponenttia 2).
 Edullisesti komponenttia 1) on läsnä määrä 90 - 75 % ja
 komponenttia 2) on läsnä määrä 10 - 25 %.

Keksinnön mukaisilla seoksilla on ainakin yksi su-
 lahuippu, DSC:llä määritettynä, joka on läsnä lämpötilois-
 20 sa yli 120 °C, ja ainakin yksi huippu, suhteessa lasittu-
 mispisteeseen, ollen läsnä lämpötiloissa -10 - -35 °C.

Tyypillisesti keksinnön mukaisten seosten taivutus-
 moduuli on alle 150 MPa, yleensä 20 - 100 MPa.

Propyleenin ja etyleenin tai α -olefiinin tai propy-
 25 leenin, etyleenin ja α -olefiinin kopolymeerit ja terpoly-
 meerit ovat edullisia komponenttina 1) (a), ja propyleenin
 kopolymeerit etyleenin tai α -olefiinin kanssa ovat edulli-
 simpia komponenttina (a).

Sopivia kaavan $\text{CH}_2=\text{CHR}$ mukaisia α -olefiineja ovat
 30 mm. buteeni-1, penteeni-1, 4-metyylipenteeni-1, hekseeni-
 1, ja okteeni-1. Komponentin 1) (a) valmistukseen käytet-
 täessä niitä on läsnä sellaiset määrät, että tulokseksi
 saadun polymeerin isotaktinen indeksi ei ole alle 80 %.

Kun komponenttien 1) (b) ja (c) valmistuksen aikana
 35 on läsnä dieeniä, se on tyypillisesti butadieeniä, 1,4-
 heksadieeniä, 1,5-heksadieeniä, etylideeninorborneenidi-

eenimonomeeriä, ja sitä on tyypillisesti läsnä määrä 0,5 - 10 %, edullisesti 1 - 5 %.

Komponentti 1) voidaan valmistaa polymerointimene-
 telmällä, joka käsittää ainakin kaksi vaihetta, joissa
 5 ensimmäisessä vaiheessa propyleeni tai propyleeni ja ety-
 leeni tai mainittu α -olefiini tai propyleeni, etyleeni tai
 mainittu α -olefiini polymeroidaan komponentin 1) (a) muo-
 dostamiseksi, ja seuraavissa vaiheissa polymeroidaan ety-
 leenin ja propyleenin tai mainitun α -olefiinin tai etylee-
 10 nin, propyleenin ja mainitun α -olefiinin ja mahdollisesti
 dieenin seokset komponenttien 1) (b) ja (c) muodostamiseksi.

Polymerointi voidaan suorittaa nestefaasissa, kaa-
 sufaasissa, tai neste/kaasu-faasissa käyttäen erillisiä
 15 reaktoreita, joka koko polymerointi voidaan suorittaa joko
 panosreaktiona tai jatkuvatoimisesti. On esimerkiksi mah-
 dollista suorittaa komponentin 1) (a) polymerointi käyt-
 täen nestemäistä propyleeniä laimennusaineena, ja kom-
 ponenttien 1) (b) ja (c) polymerointi voidaan suorittaa
 20 kaasufaasissa, ilman välivaiheita lukuun ottamatta propy-
 leenin osittaista kaasunpoistoa. Tämä on edullinen mene-
 telmä.

Polymerointireaktiot suoritetaan inertissä ilmake-
 hässä inertin hiilivetyliuottimen tai nestemäisen tai kaa-
 25 sumaisen monomeerin läsnä ollessa.

Sopivia inerttejä hiilivetyliuottimia ovat mm. tyy-
 dyttyneet hiilivedyt; kuten propaani, butaani, heksaani ja
 heptaani.

Vetyä voidaan lisätä tarvittaessa ketjunsii-
 30 reagenssina molekyylimassan kontrolloimiseksi.

Komponentin 1) (a) polymeroinnin ja komponenttien
 1) (b) ja (c) polymeroinnin reaktiolämpötila voi olla sama
 tai erilainen ja on yleensä 40 - 90 °C, edullisesti 50 -
 80 °C komponentin 1) (a) polymeroinnissa ja 40 - 65 °C
 35 komponenttien 1) (b) ja (c) polymeroinnissa.

Komponentin 1) (a) polymeroinnin paine, jos polymerointi suoritetaan nestemäisessä monomeerissä, on sellainen, joka kilpailee nestepropyleenin höyrynpaineen kanssa käytetyssä operaatiolämpötilassa, mahdollisesti modifioituna katalysaattoriseoksen syöttöön käytetyn inertin laimennusaineen pienen määrän höyrynpaineella, ja mahdollisten monomeerien ja molekyyli­massansäätelijänä käytetyn vedyn ylipaineella.

Komponenttien 1) (b) ja (c) polymeroinnin paine, mikäli polymerointi suoritetaan kaasufaasissa, voi olla 0,51 - 3,0 MPa. Viipymäajat kahdessa vaiheessa riippuvat halutusta suhteesta fraktion (a) ja (b) + (c) välillä ja ne ovat tavallisesti 15 min - 8 tuntia.

Polymeroinnissa käytetty katalysaattori käsittää reaktiotuotteen 1) kiinteästä komponentista, joka sisältää halogeenipitoista titaaniyhdistettä ja elektroninluovuttajayhdistettä (sisäistä luovuttajaa) aktivoitulla magnesiumkloridikantajalla, 2) halogeenittomasta Al-trialkyyliyhdisteestä ja 3) elektroninluovuttajayhdisteestä (ulko­inen luovuttaja).

Sopivia titaaniyhdisteitä ovat mm. ne, joissa on ainakin yksi Ti-halogeeni-sidos, kuten titaanin halogenidit ja alkoksihalogenidit.

Näiden olefiinipolymeerikoostumusten saamiseksi vapaastivaluvien pallomaisten partikkelien muodossa, joilla on suuri irtotiheys, kiinteällä katalysaattorikomponentilla on oltava a) pinta-ala alle 100 m²/g, edullisesti välillä 50 ja 80 m²/g, b) huokoisuus 0,25 - 0,4 cm³/g ja c) röntgenspektri, jossa näkyy magnesiumkloridiheijastumia, osoittaen valo­ilmiön läsnäolon kulmilla 2 θ on välillä 33,5° ja 35°, ja heijastuman puuttumisella kulmassa 2 θ on 14,95°. Symboli θ = Bragg-kulma.

Kiinteä katalysaattorikomponentti valmistetaan muodostamalla additiotuotteen magnesiumdikloridista ja alkolista, kuten etanoli, propanoli, butanoli ja 2-etyyli-

heksanoli, joka additiotuote sisältää yleensä 3 mol alkoholia/mol MgCl_2 :ta, emulgoimalla additiotuotteen, jäähdyttämällä emulsion nopeasti aiheuttaen additiotuotteen kiinteytymisen pallomaisiksi partikkeleiksi, ja alkoholinpoistokäsittelemällä hiukkasmuotoisen additiotuotteen osaksi kohottamalla lämpötilan vähitellen $50\text{ }^\circ\text{C}$:sta $130\text{ }^\circ\text{C}$:seen riittäväksi ajanjaksoksi alkoholipitoisuuden alentamiseksi tasolta 3 mol tasolle 1 - 1,5 mol/mooli MgCl_2 :ää. Sitten osaksi alkoholinpoistokäsitelty additiotuote suspendoidaan $0\text{ }^\circ\text{C}$:ssa TiCl_4 :ään niin, että additiotuotteen konsentraatio suhteessa TiCl_4 :ään on 40 - 50 g/l TiCl_4 . Sitten seos kuumennetaan ajaksi noin 1 - 2 tuntia lämpötilaan $80 - 135\text{ }^\circ\text{C}$. Kun lämpötila saavuttaa $40\text{ }^\circ\text{C}$, lisätään riittävästi elektroninluovuttajaa niin, että saavutetaan haluttu Mg:elektroninluovuttaja-moolisuhde.

TiCl_4 :ään lisätään elektroninluovuttajayhdistettä, joka on edullisesti alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryylyliftalaatteja, kuten esimerkiksi di-isobutyyli-, di-n-butyylitai di-n-oktyyliftalaattia.

Kun kuumennuskäsittelyajanjakso on päättynyt, ylimääräinen kuuma TiCl_4 erotetaan suodattamalla tai sedimentoimalla, ja käsittely TiCl_4 :llä toistetaan kerran tai useita kertoja. Sitten kiinteä aine pestään sopivalla inertillä hiilivety-yhdisteellä, kuten heksaanilla tai heptaanilla, ja kuivataan.

Kiinteällä katalysaattorikomponentilla on tyypillisesti seuraavat ominaispiirteet:

Pinta-ala:	alle $100\text{ m}^2/\text{g}$, edullisesti välillä 50 ja $80\text{ m}^2/\text{g}$
Huokoisuus:	$0,25 - 0,4\text{ cm}^3/\text{g}$
Huokostilavuusjakauma:	50 %:lla huokosista on säde yli $1 \times 10^{-8}\text{ m}$.
Röntgenspektri:	jossa näkyy Mg-kloridiheijastumia, osoittaen valoilmion maksimi-intensiteetillä kulmien 2θ on $33,5^\circ$ ja 35° välillä, heijastuman kulmalla 2θ on $14,95^\circ$ puuttuessa.

Katalysaattori saadaan sekoittamalla kiinteän katalysaattorikomponentin trialkyyli-alumiiniyhdisteen, edullisesti trietyyli-alumiinin ja tri-isobutyyli-alumiinin, ja elektroninluovuttajayhdisteen kanssa.

5 Tekniikan tasolla tunnetaan erilaisia elektroninluovuttajayhdisteitä. Edullisia elektroninluovuttajayhdisteitä ovat kaavan $R'R''Si(OR)_2$ mukaiset silaaniyhdisteet, jossa R' ja R'' voivat olla samat tai erilaisia ja ovat suoraketjuinen tai haaroittunut C_{1-18} -alkyyli-, C_{5-18} -sykloalkyyli tai C_{6-18} -aryyliradikaaleja, ja R on C_{1-4} -alkyyli-
10 radikaali.

Tyypillisiä silaaniyhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat mm. difenyyli-dimetoksisilaani, disykloheksyyli-dimetoksisilaani, metyyli-t-butyyli-dimetoksisilaani, di-
15 isopropyyli-dimetoksisilaani, disyklopentyyli-dimetoksisilaani, sykloheksyyli-metyyli-dimetoksisilaani ja fenyyli-trimetoksisilaani.

Al/Ti -suhde on tyypillisesti välillä 10 ja 200 ja Al /silaani-moolisuhde välillä 1/1 ja 1/100.

20 Katalysaattorit voidaan saattaa ennalta kontaktiin pienten olefiinimonomeerimäärien kanssa (esipolymerointi), ylläpitäen katalysaattorin suspensiossa hiilivetyliuotuksessa ja polymeroimalla lämpötilassa huoneenlämpötilasta 60 °C:seen riittävän ajan tuottamaan polymeerimäärän, joka
25 on 0,5 - 3-kertainen katalysaattorin painoon verrattuna.

Tämä esipolymerointi voidaan suorittaa myös nestemäisessä tai kaasumaisessa monomeerissä, jolloin muodostuu, tässä tapauksessa, jopa 1000-kertainen polymeerimäärä katalysaattorin painoon verrattuna.

30 Katalysaattorijäänteen pitoisuus ja määrä keksinnön mukaisissa lämpömuovautuvissa olefiinipolymeereissä on riittävän pieni tehden tarpeettomaksi katalysaattorijäänteen poistamisen, jota tyypillisesti kutsutaan tuhkanpoistoksi.

Heterofaasinen olefiinipolymeeri, komponentti 1), joka on valmistettu edellä mainitulla katalysaattorilla, on pallomaisten hiukkasten muodossa, ja partikkeleiden halkaisija on 0,5 - 7 mm.

5 Keksinnön mukaisissa seoksissa käytetty heterofaasinen olefiinipolymeeri voi olla "lämpökrakattua" polymeeriä, joka on valmistettu edellä kuvatuista pallomaisista partikkeleista, ja jonka sulavirtausnopeus (MFR, ASTM-normin D-1238 mukaan, mitattu 230 °C:ssa, 2,16 kg) 5 - 400, 10 edullisesti 10 - 200, ja edullisimmin 20 - 100, alkumFR:stä 0,2 - 20, ja edullisesti noin 0,5 - 3.

Vaihtoehtoisesti komponentti 1) voidaan valmistaa suoraan polymerointireaktorissa edulliseen MFR-arvoon.

15 Menetelmä komponentin 1) lämpökrakkaamiseksi on tekniikan tasolla hyvin tunnettu. Yleensä se suoritetaan seuraavalla tavalla: heterofaasiseen olefiinipolymeerimateriaaliin, joka on "polymeroidussa" muodossa, esimerkiksi hiutaloituna, jauheina tai pallosina polymerointireaktorista tai pelleteituna, on suihkutettu päälle tai sekoitettu sen kanssa, esihajotusainetta tai vapaita radikaaleja 20 ja muodostavaa lähdettä, esimerkiksi peroksidia neste- tai jauhemuodossa tai peroksidi/polypropyleeni-konsentraattia kuten Xantrix 3024-peroksidikonsentraattia, joka on saatavissa yhtiöstä HIMONT USA, Inc. Sitten heterofaasinen olefiinipolymeerimateriaali ja peroksidi lisätään laitteeseen seoksen lämpöplastisoimiseksi ja kuljettamiseksi, esimerkiksi suulakepuristimeen korotetussa lämpötilassa. Viipymäaika ja lämpötilaa kontrolloidaan erityisen valitun peroksidin mukaan (ts. perustuen peroksidin puoliintumisaikaan suulakepuristimen prosessilämpötilassa) polymeeriketjun halutun hajoamisasteen aikaansaamiseksi. Nettotulos 30 on polymeerin molekyyli­massajakauman kaventuminen samoin kuin kokonaismolekyyli­massan aleneminen ja täten MFR-arvon kohoaminen käsittelemättömään polymeeriin verrattuna. Esimerkiksi polymeeriä, jonka MFR-arvo on mitätön (ts. alle 35

1), tai polymeeriä, jonka MFR on 0,5 - 10, voidaan lämpökrakata selektiivisesti MFR-arvoon 15 - 50, edullisesti 28 - 42, valitsemalla peroksidityypin, suulakepuristimen lämpötilan ja suulakepuristimen viipymääjan ilman kohtuutonta kokeilua. Menettelytavan toteuttamisessa olisi oltava riittävän varovainen jotta vältettäisiin verkkoutuminen etyleeniä sisältävän kopolymerin läsnä ollessa; tyypillisesti verkkoutuminen voidaan välttää helposti, kun kopolymerin etyleenipitoisuus on riittävän alhainen.

Peroksidin hajoamisnopeus määritellään puoliintumisaikana, ts. aikana, joka määrättyssä lämpötilassa vaaditaan siihen, että puolet peroksidimolekyyleistä on hajonnut. On kuvattu (US-patenttijulkaisu 4 451 589) esimerkiksi, että käyttämällä Lupersol 101-peroksidia tyypillisissä suulakepuristinpelletointiolosuhteissa (232 °C, viipymäaika 2,5 min), vain 2×10^{-13} % peroksidista jäisi jäljelle pelletoinnista.

Yleensä esihajotusreagenssin ei pitäisi häiritä tai vaikuttaa haitallisesti tavallisesti käytettyihin polypropyleenistabilointiaineisiin ja sen pitäisi tuottaa tehokkaasti vapaaradikaaleja, jotka käynnistävät hajoamisen jälkeen polypropyleeniosan hajotuksen. Esihajotusreagenssilla pitäisi kuitenkin olla riittävän lyhyt puoliintumisaika polymeerin valmistussuulakepuristuslämpötiloissa, jotta se olisi oleellisen täysin reagoinut ennen suulakepuristimesta poistumista. Edullisesti niillä on polypropyleenissä puoliintumisaika alle 9 s 288 °C:ssa niin, että ainakin 99 % esihajotusreagenssista reagoi sulaneen polymeerin kanssa ennen 1 minuutin suulakepuristinviipymäaikaa. Tällaisia esihajotusreagensseja ovat rajoittamattomina esimerkkeinä mm. seuraavat: 2,5-dimetyyli-2,5-bis(t-butyyliperoksi)heksaani-3 ja 4-metyyli-4-t-butyyliperoksi-2-pentanoni (esimerkiksi Lupersol 130- ja Lupersol 120-peroksidi, jotka ovat saatavissa yhtiöstä Lucidol Division Penwalt Corporation); 3,6,6,9,9-pentametyyli-3-(etyyliase-

taatti)-1,2,4,5-tetraoksisyklononaani (esimerkiksi USP-138-peroksidi yhtiöstä Witco Chemical Corporation); ja 1,1'-bis(tert-butyyliperoksi)di-isopropyylibentseeni (esimerkiksi, Vulcup R-peroksidi yhtiöstä Hercules Incorporated). Vapaaradikaalilähde-esihajotusreagenssien edulliset konsentraatiot ovat alueella noin 0,01 - 0,4 % polymeerin painosta. Erityisen edullista on Luperol 101-peroksidi.

Keksinnön mukaiset seokset voidaan valmistaa sekoittamalla komponentin 1) ja komponentin 2) mekaanisesti tavanomaisilla sekoitusmenetelmillä tavanomaisessa seostuslaitteistossa.

Ellei muuten määritellä, käytetään seuraavia analyttisiä menetelmiä karakterisoimaan kantajalla olevaa katalysaattorikomponenttia, heterofaasisia olefiinipolymeerikoostumuksia, näistä ja verrattavista kalvomateriaaleista valmistettuja kalvoja.

	Ominaisuudet	Menetelmä
	Sulavirtausnopeus, g/10 min	ASTM-D 1238, tila L
	Etyleenä, paino-%	IR-spektrokopia
5	Rajaviskositeetti	Määritetään tetrahydronaf-taleenissa 135 °C:ssa
	Ksyleeniin liukoinen osuus, paino-%	Katso kuvausta alla.
10	Taivutusmoduuli 23 °C:ssa ja lasittumislämpötila	Käyttäen yhtiön Polymer Laboratories laitetta DMTA:n dynaamis-mekaanisiin mittauksiin taajuudella 1 Hz, ja pyyhkäisylämpötilalla 2 °C/min. Analysoitavan polymeerinäytteen täplä (40 x 10 x 2 mm) leikataan puristusmuovatusarkista, joka on valmistettu Carver-puristimella 200 °C:ssa 10 000 kg:n painolla 10 min ajan, ja sitten arkki jäähdytetään sitten nopeudella 15 °C/min.
15		
20		
	Jännitysdeformaatio 75 %:lla	ASTM-D 412
	Vetolujuus myötörajalla	ASTM-D 638
25	ja vetomurtolujuus	
	Venymä myötörajalla ja murtovenymä	ASTM-D 638
	Pinta-ala	B.E.T.
	Huokoisuus	B.E.T.
30	Irtotiheys	DIN-53194
	Elemendorf-repäisy	ASTM-D 1922-78
	Dart-iskunkestävyys	ASTM D 4272-83

Ellei muuta määritellä, keksinnön mukaiset koostu-
mukset valmistetaan yleisellä menetelmällä, jossa sekoite-
taan rummussa komponenttia 1), joka on lämpökrakattu Lu-
persol 101:llä, 2,5-dimetyyli-2,5-bis(t-butyyliperoksi)-
5 heksaanilla, ja komponenttia 2), joka esitetään alla esi-
merkeissä. Eri fysikomekaaniksille analyyselille alistet-
tavat seoksen näytteet sulatetaan käyttämällä Negri &
Bossi 90-injektiopuristinta, sen jälkeen kun materiaali on
stabiloitu 0,05 pph:lla Cyanox 1790:tä ja 0,05 pph:lla
10 kalsiumstearaattia ja pelletöity se yksiruuvisella Bande-
ra-suulakepuristimella (sylinterin halkaisija 30 mm)
210 °C:ssa. Analyytiset olosuhteet olivat seuraavat:

sulатteen lämpötila 250 °C

muotin lämpötila 60 °C

15 injektioaika 20 s

jäähdytysaika 25 s

Kalvomateriaalien näytteet olivat paksuudeltaan
0,020 - 0,056 mm, ja ne leikattiin kalvoarkista erityisen
käytetyn ASTM-testimenetelmän vaatimaan kokoon.

20 Komponenttien 1) (b) ja (c) fraktioiden summan pai-
noprosenttiosuus, joka ilmaistaan % (b) + (c):llä, laske-
taan määrittämällä toisen vaiheen aikana syötetyn seoksen
paino, ja vertaamalla sitä lopullisen tuotteen painoon.

Tässä kuvattujen komponenttien 1) (a), (b) ja (c)
25 fraktioiden painoprosenttiosuus määritetään seuraavasti:

$$\% (a) = 100 \% - [(b) + (c)]$$

$$\% (c) = S_f - P_a S_a$$

jossa S_f ja S_a ovat ksyleeniin liukoisen osan painoprosent-
tiosuus lopullisessa tuotteessa ja polypropyleenifraktios-
sa (a), vastaavasti; P_a on mainitun fraktion ja lopullisen
30 tuotteen välinen painosuhte.

$$\% (b) = 100 - \% (a) - \% (c)$$

Kopolymeerifraktiokomponentin 1) (c) sisältämä ksy-
leeniin liukoisen etyleenin tai mainitun α -olefiinin tai

etyleenin ja mainitun α -olefiinin painoprosenttiosuus lasketaan seuraavaa kaavaa käyttämällä:

$$\text{paino-\% etyleeni ja/tai mainittua } \alpha\text{-olefiinia fraktiossa (c)} = \frac{(C_f - C_a) \cdot X}{1 - X}$$

jossa

C_f = % etyleeniä ja/tai mainittua α -olefiinia lopputuotteen ksyleeniin liukoisessa osassa;

C_a = % etyleeniä ja/tai mainittua α -olefiinia fraktion (a) ksyleeniin liukoisessa osassa;

$$X = S_z \cdot P_a / S_f$$

Fraktion 1) (c) rajaviskositeetti, (I.V._(c)), lasketaan seuraavaa kaavaa käyttämällä:

$$(I.V._{(c)}) = (I.V._{sf} - I.V._{(a)} \cdot X) / (1 - X)$$

jossa I.V._{sf} on lopullisen koostumuksen ksyleeniliukoisen fraktion rajaviskositeetti ja I.V._(a) on komponentin 1) (a) fraktion ksyleeniliukoisen osan rajaviskositeetti.

20 Huoneenlämpötilassa ksyleeniin liukoisen komponentin 1) painoprosentti määritetään liuottamalla 2,5 g polymeeriä 250 ml:aan ksyleeniä astiaan, joka on varustettu sekoittimella ja jota kuumennetaan sekoittaen 135 °C:ssa 20 min ajan. Liuos jäädytetään 25 °C:seen jatkaen sekoittamista ja jätetään sitten seisomaan ilman sekoitusta 30 min ajaksi niin, että kiintoaineet voivat painua pohjalle. Kiintoaine suodatetaan suodatinpaperilla, loppu liuos haihdutetaan käsittelemällä sen typpivirralla, ja kiinteää jäännöstä kuivataan tyhjössä 80 °C:ssa, kunnes saavutetaan vakioaino. Ksyleeniin huoneenlämpötilassa liukenemattoman polymeerin painoprosenttiosuus on polymeerin isotaktinen indeksi. Tällä tavalla saatu arvo vastaa oleellisesti kiehuvalle n-heptaanilla uuttamalla määritettyä isotaktista indeksiä, joka määritelmän mukaan muodostaa polymeerin isotaktisen indeksin.

Alla esitetään esimerkkejä, jotka kuvaavat komponenttia 1), sen fysikaalisia ominaisuuksia, menetelmää sen valmistamiseksi, kalvoa, joka perustuu mainitun komponentin 1) ja komponentin 2) seoksiin ja menetelmää mainitun kalvon valmistamiseksi.

A) $MgCl_2$ /alkoholi-additiotuotteen valmistus

Inertissä ilmakehässä 28,4 g vedetöntä $MgCl_2$:ta, 49,5 g vedetöntä etanolia, 100 ml ROL OB/30-vaseliiniöljyä ja 100 ml silikoniöljyä, jonka viskositeetti on 350 cs, lisätään reaktoriin, joka on varustettu sekoittimella, ja kuumennetaan 120 °C:ssa öljyhauteella ja sekoitetaan kunnes $MgCl_2$ on liuennut. Sitten kuuma reaktioseos siirretään inertissä ilmakehässä 1 500 ml:n astiaan, joka on varustettu Ultra Turrax T-45 N-sekoittimella ja kuumennusvai-
palla ja joka sisältää 150 ml vaseliiniöljyä ja 150 ml silikoniöljyä. Lämpötilaa pidetään 120 °C:ssa sekoittaen 3 min ajan nopeudella 3 000 r/min. Sitten seos kaadetaan 2-l astiaan, joka on varustettu sekoittajalla ja joka sisältää 1 000 ml vedetöntä n-heptaanua, jota jäähdytetään
0 °C:ssa kuivassa jää/"isopar"-hauteessa ja sekoitetaan kärjen nopeudella 6 m/s noin 20 min ajan pitäen lämpötilan 0 °C:ssa. Näin muodostuneet additiotuotepartikkelit otetaan talteen suodattamalla, pestään kolmesti huoneenlämpötilassa 500 ml:n erillä vedetöntä heksaania ja kuumennetaan vähitellen lämpötilan kohottamiseksi typen alla
50 °C:sta 100 °C:seen riittäväksi ajaksi alkoholipitoisuuden alentamiseksi 3 moolista 1,5 mooliin/mooli $MgCl_2$:ta. Additiotuotteen pinta-ala on 9,1 m²/g ja irtotiheys 0,564 g/cm³.

B) Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus

Additiotuote (25 g) siirretään typen alla reaktoriin, joka on varustettu sekoittimella ja joka sisältää 625 ml $TiCl_4$:ää 0 °C:ssa sekoituksen alla. Sitten se kuumennetaan 100 °C:seen 1 tunnin aikana. Kun lämpötila saavuttaa 40 °C, lisätään sellainen määrä di-isobutyylifla-

laattia, että Mg:di-isobutyryliftalaatti-moolisuhde on 8. Astian sisältöä kuumennetaan sekoittaen 2 tunnin ajan 100 °C:ssa, sekoitus pysäytetään, ja kiintoaine saa painua pohjaan. Kuuma liuos poistetaan lapolla.

5 Astiassa olevaan kiinteään aineeseen lisätään 550 ml TiCl_4 :ää, ja seosta kuumennetaan sekoittaen 1 tunti 120 °C:ssa. Sekoitus pysäytetään, ja kiinteän aineen annetaan painua pohjalle. Sitten kuuma neste poistetaan lapolla. Kiinteä aine pestään 60 °C:ssa kuudesti 200 ml:n erillä vedetöntä heksaania ja sitten kolmesti huoneenlämpötilassa. Tyhjössä kuivaamisen jälkeen kiintoaineen huokoisuus on 0,261 cm^3/g , pinta-ala 66,5 m^2/g ja irtotiheys 0,44 g/cm^3 .

Esimerkit 1 - 3

15 Nämä esimerkit kuvaavat heterofaasisista olefiinipolymeerikoostumusta ja menetelmää polymeerien valmistamiseksi.

20 Polymerointiajot suoritetaan typen alla ruostumattomasta teräksestä olevassa 22 l:n autoklaavissa, joka on varustettu kierukkamaisella magneettisekoittimella ja jota käytetään nopeudella noin 90 r/min.

25 Kaikki lämpötilat, paineet ja olefiinimonomeerien ja mahdollisesti läsnä olevan vedyn konsentraatiot ovat vakioita ellei toisin mainita. Vedyn ja suhteellisten monomeerien konsentraatio analysoidaan jatkuvatoimisesti kaasufaasissa prosessikaasukromatografilla ja syötetään vetyä ja monomeerejä näiden halutun konsentraation pitämiseksi vakiona.

30 Polymerointi on eräprosessi, joka suoritetaan kahdessa vaiheessa. Ensimmäinen vaihe käsittää asiaan kuuluvan/kuuluvien monomeerin tai monomeerien polymeriointin nestemäisessä propyleenissä, ja toinen vaihe käsittää etyleenin ja propyleenin kopolymeriointin kaasufaasissa.

35 Ensimmäisessä vaiheessa autoklaaviin syötetään noin 10 min aikana 20 °C:ssa seuraavat valmistusaineet luetel-

lussa järjestyksessä: 16 l nestemäistä propyleeniä, sopivat määrät etyleeniä ja vetyä, ja katalysaattorijärjestelmää, joka koostuu 1) kiinteästä katalysaattorikomponentista (noin 0,15 g), joka on valmistettu edellä kuvatulla tavalla, ja 2) seoksesta, jossa on 75 ml trietyylialumiinia (TEAL) 10 %:n konsentraatiossa heksaanissa ja sopiva määrä sykloheksyylimetyylidimetoksisilaani (CMMS)-elektroninluovuttajaa siten, että Al/CMMS-moolisuhde on 7,5. Katalysaattorijärjestelmä syötetään autoklaaviin paineella propyleenin kanssa.

Lämpötila saatetaan halutulle tasolle noin 10 minuutissa ja pidetään vakiona koko polymerointireaktion ajan. Kun vakiintunut reaktioaika on kulunut, oleellisesti kaikki reagoimaton/reagoimattomat monomeeri(t) poistetaan päästämällä kaasut ulos 60 °C:ssa oleellisesti ilmakehän paineessa.

Toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen polymeerituote (a), sen jälkeen kunon otettu näyte eri analyysihin, saatetaan toisen vaiheen määrättyyn lämpötilaan. Sitten autoklaaviin syötetään propyleeniä ja etyleeniä suhteessa ja määrät, jotka on määritetty halutun paineen ja kaasufaasikoostumuksen saavuttamiseksi. Polymeroinnin aikana paine ja kaasufaasin koostumus pidetään vakiona syöttämällä propyleeni- ja etyleeniseosta, joka on muodostettu laitteilla, jotka säätelevät ja/tai mittaavat virtausnopeutta. Syötön kesto vaihteli käytetyn katalysaattorijärjestelmän ja terityiselle heterofaasiselle olefiinipolymeerituotteelle haluttujen komponenttien 1) b) ja c) määrän mukaan.

Polymerointireaktion toisen vaiheen lopussa jauhe otetaan laitteesta, stabiloidaan ja kuivataan sitten uunissa typpivirrassa 60 °C:ssa.

Valmistusaineet ja suhteelliset toimintaolosuhteet esitetään taulukossa IA, ja testitulokset esitetään taulukossa IB.

Taulukko 1A

Esimerkit		1	2	3
1. vaihe				
	Lämpötila, °C	70	70	70
5	Paine, MPa	3,1	3,1	3,1
	Aika, min.	30	20	30
	H ₂ kaasufaasissa, mooli-%	0,58	0,10	0,30
	Etyleeninä kaasu- faasissa, mooli-%	1,45	2,60	2,50
10	Etyleeninä polymeerissä, paino-%	3,0	4,3	4,1
	Rajaviskositeetti, dl/g	2,18	3,09	2,31
	Ksyleeniin liuk. (S _a), paino-%	9,4	9,0	0,7
15	Etyleeninä ksyleeniin liukoi- sessa(C _a), paino-%	11	16	17
	Ksyleeniliuoksen raja- viskositeetti (I.V. _a), dl/g	1,15	1,39	1,19
2. vaihe				
20	Lämpötila, °C	50	50	50
	Paine, MPa	1,14	1,17	1,14
	Aika, min.	335	500	250
	H ₂ :ta kaasufaasissa, mooli-%	2,23	3,0	2,05
	Etyleeninä kaasufaasissa, mooli-%	15,9	16,9	22,54
25				

Taulukko 1B

	Esimerkit	1	2	3
	Lopullinen tuote			
	Saanto, kg pol/g kat.	11	16,3	9,9
5	Komonomeeri, paino-%	24,6	22,7	29,0
	Bipolymeeri (b)+(c), paino-%	70	67	71,8
	Rajaviskositeetti, dl/g	2,05	2,3	2,34
	Ksyleeniliuos (S _f), paino-%	63,4	60,5	63,5
10	Etyleeninä ksyl. liuoksessa, paino-% (C _f)	30,2	27,0	34,8
	Ksyl. liuoksen rajavisko- siteetti I.V. _{sf} , dl/g	1,83	2,02	2,12
	Fraktio (b), paino-%	9,45	9,37	11,34
	Fraktio (c), paino-%	60,55	57,63	60,46
15	Etyleenifrakt. (b), paino-%	51,9	57,1	53,7
	Etyleenifrakt. (c), paino-%	31,1	27,6	35,7
	Rajaviskositeetti frakt. (c) (I.V. _c), dl/g	1,86	2,05	2,18
	Sulaindeksi, °C	150	147	145
20	Taivutusmoduuli, MPa	30	77	82
	R.C.I. IZOD -50 °C:ssa, J/m	NB ¹	NB	NB
	Shore D-kovuus	24	25	20
	Jännitysdeformaatio			
	75 %:lla, %	41	28	36
25	Vetolujuus, MPa	13,8	15,8	15,4
	Vetolujuus myötörajalla, MPa	5,0	5,8	4,6
	Murtovenymä, %	517	925	940
	Huntu, %	31	34	35
30	Lasittumispiste ² , °C	-25(P)	-23(P)	-28(P)
		-75	-119	-81
		-128	-121	-125

¹NB = ei murtumaa35 ²(P) = päähuippu

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä kuvataan keksinnön mukaisesta seoksesta oleva valukalvomateriaali ja menetelmä sen valmistamiseksi.

- 5 Valukalvo keksinnön mukaisesta seoksesta, joka sisältää 1) 75 % heterofaasisesta olefiinipolymeerimateriaali-koostumusta, joka on valmistettu esimerkin 2 menetelmällä, paitsi että komponenttia 1 (a) on läsnä määrä noin 37 %, ja komponenttia 1 (b) + (c) on 63 %, lämpökrakattuna MFR-arvoon 30 alkuperäisestä, polymerointitilan MFR-arvosta 0,8; ja 2) 25 % DOWLEX 2045:tä, lineaarista matalatiheyksistä polyetyyleeniä, joka sisältää 1-okteenia, ja jonka sulaindeksi on 1,0 g/10 min ja tiheys 0,92, valmistetaan lisäämällä seos suulakepuristimeen, suulakepuristamalla sen litteän kalvomuotin läpi ja jäähdyttämällä jäähdytys-
- 10 telalle tuottamaan kalvoa, jonka paksuus on 0,02 mm käyttäen seuraavaa laitteistoa ja käsittelyolosuhteita:

Ruuvisuunnittelu: Puristussuhde 4:1 - 2:1.
 Syöttövyöhykkeen syvyys:
 20 1,10 - 1,24 cm (8,9 cm suulakepuristin puristussuhteella 3,5:1)
 Annosteluvyöhykkeen syvyys: 3,18 - 3,56 mm 8,9 cm:n suulakepuristimella.

- 25 Muotti: tavanomainen keskisyöttöinen "coathanger"-jako-osa.

Suulakepuristimen käyttöolosuhteet:

- Sulatteen lämpötila: 204 - 238 °C
 Suulakepuristimen 177 - 216 °C vyöhykkeestä 1
 30 sylinteri: vyöhykkeeseen 6
 Sovituskappale- ja muottilämpötilat: 216 °C

Kontrolli 1

- Valmistetaan edellä kuvatulla tavalla valukalvomateriaalia heterofaasisesta olefiinipolymeerimateriaali-
 35 koostumuksesta, joka on saatu jaksottaisella polymeroin-

- 5 nilla ainakin kahdessa vaiheessa, ja joka sisältää 37 % propyleeni-etyleenikopolymeeriä, (polymeroitujen yksiköiden painosuhde 96,7:3,3), ja 63 % etyleeni-propyleenikopolymeeriä, (polymeroitujen yksiköiden painosuhde 29:71), ja joka on lämpökrakattu MFR-arvoon 30 alkuperäisestä, polymerointitilan MFR-arvosta 0,8.

Taulukko 2

10	Venymä	Kontrolli		Esimerkki 4	
		deformaatio-%	palautumis-%	deformaatio-%	palautumis-%
	10 %	4,1	95,9	5,3	94,7
	25 %	11,8	88,2	11,8	99,2
	50 %	17,0	83,0	15,7	84,4
	75 %	20,2	79,8	19,1	81,0

15

- Kuten taulukossa 2 edellä osoitetaan, 10 %:n ja 25 %:n venymällä esimerkin 4 ja kontrollin välillä nähdään hyvin vähän eroa deformaation ja palautumisen prosenttiarvossa. Venymillä 50 % ja 75 %, keksinnön esimerkin 4 seoksella, deformaatioprosentti pienenee ja palautumisprosentti kasvaa, kun taas kontrollikoostumuksella, joka ei sisällä LLDPE:tä, deformaatioprosentti kasvaa ja palautumisprosentti alenee.

- 20 Taulukossa 3 kuvataan repäisylujuus ja iskunkestävyys valukalvomateriaalilla, joka on keksinnön esimerkin 4 mukaisesta seoksesta ja kontrollikoostumuksesta, joka ei sisällä LLDPE:tä.

Taulukko 3

30	Ominaisuudet	Kontrolli	Esimerkki 4
	Kalvon paksuus, mm	0,056	0,056
	Elmendorf-repäisylujuus, g (HD/CD)	430/610	440/790
	Dart-iskunkestävyys, g	520	740

Kuten taulukossa 3 osoitetaan, keksinnön mukaisella seoksella saavutetaan merkittävä repäisyylujuuden ja iskunkestävyyden lisääntyminen verrattuna kontrolliin, joka ei sisällä LLDPE:tä.

- 5 Tässä kuvattua heterofaasista olefiinipolymeeri-koostumusta käyttäen voidaan valmistaa erityyppisiä kalvomateriaaleja, joilla on tavanomainen paksuus ja ohuita kalvoja, joiden paksuus on alle 0,5 mm:stä niin ohuisiin kuin noin 0,01 mm, samoin kuin raskaita kalvomateriaaleja,
- 10 joita kutsutaan tyypillisesti arkeiksi, ja joiden paksuus on 0,5 - 2,5 mm. Sitä voidaan esimerkiksi käyttää valmistettaessa valukalvoja, yksiakselisesti ja kaksiakselisesti suuntautuneita kalvoja ja suulakepuristettuja tai kalanteroituja arkkeja. Lisäksi heterofaasista olefiinipolymeeri-
- 15 koostumusta käsittävä kerros voidaan lisätä esimerkiksi laminointi-, suulakepuristuspäällystys- tai koekstruusiotekiinoilla, ainakin lämpömuovautuvasta kalvomateriaalista tai metalliarkki- tai kalvoalustan tai kudoksen tai huovikemateriaalin ainakin yhdelle pinnalle.
- 20 Tyypillisiä lämpömuovautuvia materiaaleja ovat mm. kiteiset homopolymeerit C_{2-10} - α -olefiinimonomeeristä, kuten propyleeni tai etyleeni, tai kopolymeerit propyleenistä etyleenin tai C_{4-10} - α -olefiinimonomeerien kanssa tai propyleenistä sekä etyleenin että C_{4-10} - α -olefiinimonomeerien
- 25 kanssa, sillä ehdolla, että kun komonomeeri on etyleeniä, suurin polymeroidun etyleenin pitoisuus on noin 10 %, edullisesti noin 4 %, ja kun komonomeeri on C_{4-10} -olefiinia, sen maksimaalinen polymeroitu pitoisuus on noin 20 %, edullisesti noin 16 %, ja sekä etyleeniä että α -olefiinia
- 30 käytettäessä molempien yhteinen maksimaalinen polymeroitu pitoisuus on 30 %, edullisesti 20 %, samoin kuin polyestereit, polyamidit, etyleeni-vinyylialkoholi-kopolymeerit ja etyleeni-vinyyliasetaatti-kopolymeerit. Alumiini on sopivaa metallialustaa.

Lisäksi kalvomateriaaleja voidaan valmistaa seoksista, jotka sisältävät noin 5 - 45 % tässä kuvattua keksinnön mukaista olefiinipolymeeriä noin 95 - 55 %:n kanssa kiteistä homopolymeeriä C_{2-10} - α -olefiinimonomeeristä tai propyleenin kopolymeeriä etyleenin tai C_{4-10} - α -olefiinimonomeerin kanssa tai propyleenin, etyleenin ja C_{4-10} - α -olefiinimonomeerin kopolymeeristä, jolloin mainitun kopolymeerin maksimaalinen polymeroidun etyleenin ja/tai α -olefiinin sisältö on edellisessä kappaleessa kuvattu. Edullisesti keksinnön mukaisen seoksen määrä tällaisissa seoksissa on 10 - 30 %.

Ammattimies saa helposti selville tässä kuvatun keksinnön muut ominaispiirteet, edut ja suoritustavat edellä olevien kuvausten lukemisen jälkeen. Tässä suhteessa, vaikka keksinnön erityiset suoritustavat on kuvattu huomattavan yksityiskohtaisesti, voidaan näihin suoritustavoihin tehdä muutoksia ja modifikaatioita tässä kuvatun ja vaaditun keksinnön hengestä ja suola-alasta poikkeamatta.

Patenttivaatimukset

1. Kalvo- tai arkkimateriaali, t u n n e t t u
siitä, että se käsittää seosta, jossa on

5 1) 95 - 60 paino-% heterofaasista olefiinipolymeerikoostumusta, joka on valmistettu polymeroimalla ainakin kahdessa vaiheessa ja joka koostuu

 (a) noin 10 - 50 osasta propyleenihomopolymeeriä, jonka isotaktinen indeksi on yli 80, tai kopolymeeriä,
10 joka on (i) propyleenistä ja etyleenistä, (ii) propyleenistä, etyleenistä ja $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinista, jossa R on suoraketjuista tai haaroittunutta C_{2-8} -alkyyliä, tai (iii) propyleenistä ja kohdassa (a) (ii) määritellystä α -olefiinista, jolloin mainittu kopolymeeri sisältää yli 80 %
15 propyleeniä ja sen isotaktinen indeksi on yli 80;

 (b) noin 5 - 20 osasta puolikiteistä, oleellisen lineaarista kopolymeerifraktiota, jonka kiteisyys on noin 20 - 60 %, jolloin kopolymeeri on (i) etyleeniä ja propyleeniä sisältäen yli 55 % etyleeniä, (ii) etyleeniä, propyleeniä ja kohdassa (a) (ii) määritettyä α -olefiinia sisältäen 1 - 10 % α -olefiinia ja yhteensä yli 55 % etyleeniä ja α -olefiinia, tai (iii) etyleeniä ja kohdassa (a)
20 (ii) määritettyä α -olefiinia sisältäen yli 55 % mainittua α -olefiinia, joka kopolymeeri on huoneen- tai ympäristön lämpötilassa ksyleeniin liukenematonta; ja
25

 (c) noin 40 - 80 osasta kopolymeerifraktiota, joka on kopolymeeriä (i) etyleenistä ja propyleenistä, jolloin kopolymeeri sisältää 20 - alle 40 % etyleeniä, (ii) etyleenistä, propyleenistä ja kohdassa (a) (ii) määritellystä α -olefiinista, jolloin α -olefiinia on läsnä määrä 1 - 10 % ja läsnä oleva etyleenin ja α -olefiinin määrä on 20 - alle 40 %, tai (iii) etyleenistä ja kohdassa (a) (ii) määritellystä α -olefiinista sisältäen 20 - alle 40 % α -olefiinia, ja mahdollisesti 0,5 - 10 %:n kanssa dieeniä, mainitun
30 kopolymeerifraktion ollessa ksyleeniin liukoista ympäristön lämpötilassa, ja omatessa rajaviskositeetin 1,5 - 4,0 dl/g;
35

jolloin (b)- ja (c)-fraktioiden kokonaismäärä, koko olefiinipolymeerikoostumuksen perusteella, on noin 50 - 90 %, ja painosuhteen (b)/(c) ollessa alle 0,4; ja

2) 5 - 40 paino-%:sta kopolymeeriä etyleenistä
 5 $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinin kanssa, jossa R on suoraketjuista tai haaroittunutta C_{1-8} -alkyyliä, jonka tiheys on 0,890 - 0,940 g/cm³.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
 t u n n e t t u siitä, että (a) on propyleenin ja etylee-
 10 nin kopolymeeriä, joka sisältää 90 - 98 % propyleeniä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
 t u n n e t t u siitä, että (c) on propyleenin ja etylee-
 nin kopolymeeriä, joka sisältää 20 - 38 % etyleeniä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
 15 t u n n e t t u siitä, että komponentti 2) on etyleenikopolymeeriä, joka sisältää okteeni-1-komonomeeriä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen materiaali,
 t u n n e t t u siitä, että etyleenikopolymerin tiheys
 on 0,890 - 0,927 g/cm³.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
 20 t u n n e t t u siitä, että komponentin 2) etyleenikopolymeeri on lineaarista matalatiheyksistä polyetyleeniä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali,
 t u n n e t t u siitä, että komponenttia 1) on läsnä mää-
 25 rä 90 - 75 % ja komponenttia 2) on läsnä määrä 10 - 25 %.

8. Patenttivaatimuksen 2 mukainen materiaali,
 t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidun etyleenin ko-
 konaissisältö on 15 - 35 paino-%.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen materiaali,
 30 t u n n e t t u siitä, että kopolymeroidun etyleenin ko-
 konaispitoisuus on 15 - 35 paino-%.

10. Kalvo- tai arkkituote, t u n n e t t u siitä,
 että se käsittää peruskalvon tai -arkin kiteisestä homo-
 polymeeristä, joka on $\text{C}_{2-10}-\alpha$ -olefiinimonomeeristä, tai ko-
 35 polymeeristä, joka on (i) propyleenin kopolymeeriä etylee-
 nin kanssa, (ii) propyleenin kopolymeeriä etyleenin ja
 $\text{C}_{4-10}-\alpha$ -olefiinimonomeerin kanssa tai (iii) propyleenin ko-

polymeeriä C_{4-10} - α -olefiinimonomeerin kanssa, sillä ehdolla, että kun komonomeeri on etyleeniä, polymeroidun etyleenin maksimaalinen pitoisuus on noin 10 %, kun komonomeeri on C_{4-10} -olefiiniä, sen maksimaalinen polymeroitu pitoisuus on
 5 noin 20 %, ja sekä etyleeniä että C_{4-10} -olefiinia käytettäessä maksimaalinen polymeroitu pitoisuus on noin 30 %; ja peruskalvon tai -arkin ainakin yhdelle pinnalle on levitetty patenttivaatimuksen 1 mukaisen materiaalin kerros.

11. Kalvo- tai arkkituote, t u n n e t t u siitä, että se käsittää peruskalvon tai -arkin kiteisestä homopolymeeristä, joka on C_{2-10} - α -olefiinimonomeeristä, tai kopolymeeristä, joka on (i) propyleenin kopolymeeriä etyleenin kanssa, (ii) propyleenin kopolymeeriä etyleenin ja C_{4-10} - α -olefiinimonomeerin kanssa tai (iii) propyleenin kopolymeeriä C_{4-10} - α -olefiinimonomeerin kanssa, sillä ehdolla, että kun komonomeeri on etyleeniä, polymeroidun etyleenin maksimaalinen pitoisuus on noin 10 %, kun komonomeeri on C_{4-10} -olefiiniä, sen maksimaalinen polymeroitu pitoisuus on
 15 noin 20 %, ja sekä etyleeniä että C_{4-10} -olefiinia käytettäessä maksimaalinen polymeroitu pitoisuus on noin 30 %; ja peruskalvon tai -arkin ainakin yhdelle pinnalle on levitetty patenttivaatimuksen 7 mukaisen materiaalin kerros.

12. Kalvo- tai arkkituote, t u n n e t t u siitä, että se käsittää peruskalvon tai -arkin metallialustasta, jonka ainakin yhdelle pinnalle on lisätty kerros patenttivaatimuksen 1 mukaista materiaalia.
 25

13. Kalvo- tai arkkituote, t u n n e t t u siitä, että se käsittää peruskalvon tai -arkin metallialustasta, jonka ainakin yhdelle pinnalle on lisätty kerros patenttivaatimuksen 7 mukaista materiaalia.
 30

14. Huoviketute, t u n n e t t u siitä, että sen ainakin yhdelle pinnalle on lisätty kerros patenttivaatimuksen 1 mukaista materiaalia.

15. Huoviketute, t u n n e t t u siitä, että sen ainakin yhdelle pinnalle on lisätty kerros patenttivaatimuksen 7 mukaista materiaalia.
 35

Patentkrav

1, Film- eller arkmateriel, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att det innefattar en blandning av

- 5 1) 95 - 60 vikt-% av en heterofas-olefinpolymer-
komposition, vilken framställts genom polymerisering i
åtminstone i två steg och vilken består av

(a) ca 10 - 50 delar av en propylen-homopolymer med
ett isotaktiskt index större än 80 eller en sampolymer av
10 (i) propylen och etylen, (ii) propylen, etylen och en
 $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefin, där R är en rak eller förgrenad C_{2-8} -
alkyl, eller (iii) propylen och en α -olefin såsom
definierad i punkt (a) (ii), varvid nämnda sampolymer
innehåller över 80 % propylen och med ett isotaktiskt index
15 större än 80;

(b) ca 5 - 20 delar av en semi-kristallin, väsent-
ligen linjär sampolymerfraktion med en kristallinitet på ca
20 - 60 %, varvid sampolymeren består av (i) etylen och
propylen innehållande över 55 % etylen, (ii) etylen,
20 propylen och en α -olefin såsom definierad i punkt (a) (ii)
innehållande 1 - 10 % av α -olefinen och tillsammans över
55 % av etylen och α -olefin, eller (iii) etylen och en
 α -olefin såsom definierat i punkt (a) (ii) innehållande
över 55 % av nämnda α -olefin, vilken sampolymer är olöslig
25 i xylen vid rums- eller omgivningstemperatur; samt

(c) ca 40 - 80 delar av en sampolymerfraktion som
består av en sampolymer av (i) etylen och propylen
innehållande från 20 % till mindre än 40 % etylen, (ii)
etylen, propylen samt en α -olefin såsom definierad i punkt
30 (a) (ii), varvid α -olefinen är närvarande i en mängd av 1 -
10 % och mängden etylen och α -olefin närvarande är från
20 % till mindre än 40 %, eller (iii) etylen och en
 α -olefin såsom definierat i punkt (a) (ii) innehållande
från 20 % till mindre än 40 % av α -olefinen, samt
35 fakultativt med 0,5 - 10 % av en dien, varvid nämnda

sampolymerfraktion är löslig i xylene vid omgivnings-
temperatur, och med en gränsviskositet på 1,5 - 4,0 dl/g;
varvid den totala mängden av (b)- och (c)-fraktionerna,
baserat på den totala olefinpolymerkompositionen, är ca
5 50 - 90 % och viktförhållandet (b)/(c) är mindre än 0,4;
samt

2) 5 - 40 vikt-% av en sampolymer av etylen med en
 $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefin, där R är en rak eller förgrenad C_{1-8} -alkyl
med en densitet på 0,890 - 0,940 g/cm³.

10 2. Material enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att (a) är en sampolymer av propylen
och etylen innehållande 90 - 98 % propylen.

3. Material enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att (c) är en sampolymer av propylen
15 och etylen innehållande 20 - 38 % etylen.

4. Material enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att komponent 2) är en etylen-
sampolymer innehållande en sammonomer av 1-okten.

5. Material enligt patentkrav 4, k ä n n e -
20 t e c k n a t därav, att etylensampolymeren har en
densitet på 0,890 - 0,927 g/cm³.

6. Material enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att etylensampolymeren i komponent 2)
är en linjär polyetylen med låg densitet.

25 7. Material enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att komponent 1) är närvarande i en
mängd av 90 - 75 % och komponent 2) är närvarande i en
mängd av 10 - 25 %.

8. Material enligt patentkrav 2, k ä n n e -
30 t e c k n a t därav, att den totala halten av sam-
polymeriserat etylen är 15 - 35 vikt-%.

9. Material enligt patentkrav 3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den totala halten av sam-
polymeriserat etylen är 15 - 35 vikt-%.

35 10. Film- eller arkartikel, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att den innefattar en grundfilm eller ett

grundark av en kristallin homopolymer av en C_{2-10} - α -olefinmonomer eller av en sampolymer bestående av (i) propylen med etylen, (ii) propylen med etylen och en C_{4-10} - α -olefinmonomer, eller (iii) propylen med en C_{4-10} - α -olefinmonomer, förutsatt att, när sammonomeren är etylen, är den maximala polymeriserade etylenhalten ca 10 %, när sammonomeren är en C_{4-10} -olefin är den maximala polymeriserade halten därav ca 20 %, och när både etylen och en C_{4-10} -olefin används är den maximala polymeriserade halten ca 30 %; och applicerad på åtminstone en yta av grundfilmen eller grundarket är ett skikt av materialet enligt patentkrav 1.

11. Film- eller arkartikel, k ä n n e t e c k - n a d därav, att den innefattar en grundfilm eller ett grundark av en kristallin homopolymer av en C_{2-10} - α -olefinmonomer eller av en sampolymer bestående av (i) propylen med etylen, (ii) propylen med etylen och en C_{4-10} - α -olefinmonomer, eller (iii) propylen med en C_{4-10} - α -olefinmonomer, förutsatt att när sammonomeren är etylen, är den maximala polymeriserade etylenhalten ca 10 %, när sammonomeren är en C_{4-10} -olefin är den maximala polymeriserade halten därav ca 20 %, och när både etylen och en C_{4-10} -olefin används är den maximala polymeriserade halten ca 30 %; och applicerad på åtminstone en yta av grundfilmen eller grundarket är ett skikt av materialet enligt patentkrav 7.

12. Film- eller arkartikel, k ä n n e t e c k - n a d därav, att den innefattar en grundfilm eller ett grundark av ett metalliskt substrat med ett skikt av materialet enligt patentkrav 1 applicerat på åtminstone en yta därav.

13. Film- eller arkartikel, k ä n n e t e c k - n a d därav, att den innefattar en grundfilm eller ett grundark av ett metalliskt substrat med ett skikt av materialet enligt patentkrav 7 applicerat på åtminstone en yta därav.

14. Nonwoven-artikel, k ä n n e t e c k n a d
därav, att ett skikt av materialet enligt patentkrav 1
applicerats på åtminstone en yta därav.

15. Nonwoven-artikel, k ä n n e t e c k n a d
5 därav, att ett skikt av materialet enligt patentkrav 7
applicerats på åtminstone en yta därav.

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS C 08L 23/02, C 08J 5/18, B 32B 27/32
940752	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO	
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK	
C 08L 23/02, 23/10-16	
	☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	FI C 103513 C 08L 23/02	
	FI A 914560 C 08L 23/10 = FI C 104830 C 08L 23/10	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*)	X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este	
Päiväys	Tutkija	
5.9.2002	Erkki Koistinen	